

DOCKET NO.: 257253US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Bernd ZASCHKE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02576

INTERNATIONAL FILING DATE: March 13, 2003

FOR: GRAFT POLYOLS HAVING A BIMODAL PARTICLE SIZE DISTRIBUTION,  
PREPARATION OF SUCH GRAFT POLYOLS AND THEIR USE FOR THE PREPARATION OF  
POLYURETHANES**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:**COUNTRY**  
Germany**APPLICATION NO**  
102 11 669.5**DAY/MONTH/YEAR**  
15 March 2002Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02576. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 15 APR 2003

WIPO PCT



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 11 669.5

**Anmeldetag:**

15. März 2002

**Anmelder/Inhaber:**

BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung  
und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole  
sowie deren Verwendung zur Herstellung und Poly-  
urethanen

**IPC:**

C 08 G 18/63

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Wehner

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem  
Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine  
Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$   
und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis  
5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode  
der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen  
und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt  
der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend  
aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und  
einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei  
diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
2. Graftpolyole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie kleine Teilchen, die gekennzeichnet sind durch einen  
Peak, der beginnt in einem Bereich von 0,05 bis 0,08  $\mu\text{m}$  und  
endet in einem Bereich von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , und große Teil-  
chen, die gekennzeichnet sind durch einen Peak, der beginnt  
in einem Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und endet in einem  
Bereich von 1,2 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , jeweils dargestellt mit der  
Methode der Lichtstreuungsuntersuchung, enthalten, wobei  
die gemessenen Peaks sich nicht überlappen.
3. Graftpolyole gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine um mindestens 5 % geringere Viskosität bei 25°C  
im Vergleich zu einem Graftpolyol mit monomodaler Teilchen-  
größenverteilung und ausschließlich kleinen oder großen  
Teilchen aufweisen, unter der Voraussetzung dass sich die  
zu vergleichenden Graftpolyole nicht im Feststoffgehalt und  
in den Einsatzstoffen unterscheiden.
4. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass die kleinen Teilchen einen Teilchen-  
durchmesser von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und die großen Teilchen  
einen Teilchendurchmesser von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  aufweisen.
5. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Graft-  
polyols 10 bis 50 Gew.-% beträgt.

## 2

6. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen aus einem Volumenanteil von 10 bis 40 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 90 bis 60 % großen Teilchen besteht, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
7. Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  aufweisen, und mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$  aufweisen, in einem solchen Verhältnis miteinander gemischt werden, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen in einem Volumenanteil von 10 bis 40 % und das Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen in einem Volumenanteil von 90 bis 60 % eingesetzt werden, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
11. Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung entsprechend Anspruch 1 in einem Semi Batch Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-% aus dem Feststoff-

5 gehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht, und das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 1 bis 30 Gew.-% beträgt, jedoch mindestens so groß ist, dass im weiteren Reaktionsverlauf kleine Teilchen gebildet werden.

10 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Reaktionsvorlage eingesetzte Makromermenge, bezogen auf die Menge der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere des resultierenden Graftpolyols, 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

15 13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer ein Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 2000 g/mol und einer Funktionalität  $\geq 2$  ist, welches mindestens eine endständige, polymerisationsfähige, ethylenisch ungesättigte Gruppe  
20 besitzt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer ein Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3000 g/mol ist.

25

15. Verwendung der Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Polyurethanen.

30 16. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f),  
35 dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole (b) solche mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$   
40 und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend  
45 aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und

4

einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

5

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole  
10 sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Graftpolyole, auch als Polymer Polyole bezeichnet, sind Dispersionen von Acrylnitril-Styren-Copolymeren in einem Polyetherol oder Polyesterol. Durch den Einsatz von Graftpolyolen  
15 bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen kann das Schäumverhalten, insbesondere das Zellöffnungsverhalten, positiv beeinflusst werden. Aufgrund der dispergierten Phase, der Feststoffe im Graftpolyol, kommt es zur Härteerhöhung der Polyurethanschäume im Vergleich zu Schäumen, hergestellt ohne Graftpolyole.

20

Graftpolyole werden durch radikalische Polymerisation der Monomere Acrylnitril, Styren sowie optionell weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem  
25 Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

Üblicherweise ist dies eine in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise  
30 70:30 bis 30:70, analog den Angaben der deutschen Patentschriften 1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) und 1152537 (GB 987618).

Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer  
35 Hydroxylgruppen-Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, zur Anwendung. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und vorzugsweise 28 bis 70.

40

Graftpolyole werden in kontinuierlichen Verfahren, unter Einsatz von Rührkesseln mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf; Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren und Loopreaktoren mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, oder in diskontinuierlichen Verfahren, mittels  
45 eines Batch Reaktors oder eines Semi-Batch Reaktors, hergestellt.

## 2

Beim Semi Batch Verfahren wird nur ein Teil der Rohstoffe, die Reaktorvorlage, im Reaktor vorgelegt. Die restlichen Rohstoffe werden in einem oder mehreren Dosierströmen während der Reaktion in den Reaktor überführt. Durch die Semi Batch Fahrweise kann der Reaktionsverlauf, wie die Abführung der Reaktionswärme und die Teilchenbildung, besser kontrolliert werden. Üblicherweise werden bei der Herstellung von Graftpolyolen im Semi Batch Verfahren die restlichen Rohstoffe innerhalb von 60 bis 300 Minuten in den Reaktor dosiert, woran sich eine 5 bis 45 minütige Nachreaktionszeit anschließt.

Die Verwendung von Graftpolyolen bei der Herstellung von Polyurethanen ist aufgrund der speziellen Eigenschaften der Graftpolyole für viele Einsatzgebiete, wie beispielsweise für die Polstermöbel- und Automobilindustrie, wünschenswert. Für diese Einsatzgebiete werden jedoch niedrigviskose Graftpolyole benötigt, die sich beim Einsatz in Polyurethansystemen durch ein gutes Zellöffnungsverhalten sowie Fließverhalten in der Schaumform auszeichnen.

Ein Großteil der auf dem Markt erhältlichen Graftpolyole weist eine breite Teilchengrößenverteilung auf. Die Teilchengrößenverteilungen dieser Graftpolyole besitzen bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung teilweise eine Schulter, was auf eine Überlagerung von Peaks mit unterschiedlicher Teilchengröße hinweist (vgl. Bild 1).

Graftpolyole mit einer breiten Teilchengrößenverteilung werden üblicherweise in kontinuierlichen Verfahren (WO 00/5971, US 6013731, EP 0640633, US 5268418, EP 365986) hergestellt. Kommen zweistufige Verfahren zum Einsatz, kann eine der beiden Stufen auch ein Semi Batch Verfahren sein.

In EP-B-698628 wird ein Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit breiter Teilchengrößenverteilung beschrieben. Das charakteristische dieses Prozesses ist, dass in der Reaktionsvorlage neben einem Trägerpolyol, einem Stabilisator und Isopropanol ein Graftpolyol eingesetzt wird, dessen Feststoffgehalt nur zu 0,25 bis 3,0 Gew.-% zum Feststoffgehalt des resultierenden Graftpolyols beiträgt.

EP-A-0786480 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit einer engen Teilchengrößenverteilung, das sich dadurch auszeichnet, dass die Reaktionsvorlage aus einem Trägerpolyol, Stabilisator und einem Graftpolyol besteht, wobei der Feststoffgehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols zu mehr als 80 % aus dem Monomer Styren gebildet wird. Im weiteren Reaktionsverlauf werden durch radikalische Polymerisation weiterer Monomerer, mit einem Styrenanteil von > 80 Gew.-%



## 3

unter Einsatz von Radikal-Initiatoren Graftpolyole mit enger Teilchengrößenverteilung gebildet.

Des Weiteren werden auch Graftpolyole mit einer deutlich  
5 separierten, bimodalen Teilchengrößenverteilung angeboten, wie beispielsweise Arcol® 1159 S und Alcupol® P 4311. Diese Graftpolyole weisen Volumenanteile von mehr als 70 % an kleinen Teilchen und weniger als 30 % an großen Teilchen auf. (vgl. Bild 2)

10

Polyurethanweichschäume, hergestellt unter Verwendung von Graftpolyolen mit solchen breiten Teilchengrößenverteilungen bzw. mit bimodalen Teilchengrößenverteilungen mit überwiegend kleinen Teilchen zeigen beim Verschäumen ein ungenügendes Zellöffnungs-  
15 verhalten, was zu relativ geschlossenzelligen Schäumen führt.

Bei der Herstellung von Polyurethanschäumen werden deshalb dem Reaktionsgemisch aus Isocyanat- und Polyol-Komponente spezielle Zellöffner-Polyole, das sind Polyole mit einem deutlich erhöhten Gehalt an Ethylenoxid-Gruppen in der Polymerkette, zugegeben.

20 Beim Einsatz dieser Zellöffnerpolyole verringert sich jedoch die Härte der Polyurethanschäume.

Graftpolyole mit hoher Viskosität führen zu Polyolkomponenten mit erhöhter Viskosität. Dadurch kann es zu Vermischungsproblemen mit  
25 niedrigviskosen Isocyanatkomponenten kommen. Außerdem ist bei Polyolkomponenten mit Viskositäten über 2000 mPas ein Verarbeiten auf Hochdruckdosiermaschinen nicht möglich.

Eine niedrige Viskosität der Graftpolyole führt auch zu einer  
30 niedrigeren Viskosität des Reaktionsgemisches nach Verlassen des Mischkopfes, wodurch sich das Reaktionsgemisch besser in der Schaumform bzw. auf dem Schäumband verteilt. Dadurch kann die Ausbildung von Lunkern und Blasen durch eingeschlagene Luft, insbesondere bei komplizierten Schaumgeometrien (Automobilteppich-  
35 rückenhinterschäumung, Automobilsitzformen usw.), reduziert bzw. verhindert werden.

Graftpolyole werden üblicherweise mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-% produziert. In vielen Polyurethananwendungen  
40 sind diese hohen Feststoffgehalte jedoch zum Erzielen des angestrebten Eigenschaftsniveaus nicht notwendig, so dass in den Polyolkomponenten weitere, nichtfeststoffhaltige Polyol zum Einsatz kommen. Die Herstellung von Graftpolyol-Mischungen mit reduziertem Feststoffgehalt aus hochgefüllten Graftpolyolen mit  
45 nichtfeststoffhaltigen Polyolen ist Stand der Technik und kann sowohl beim Kunden, aber auch beim Produzenten der Graftpolyole erfolgen. Beispiele für die Herstellung von solchen Graftpolyol-

Mischungen sind in den folgenden Patenten beschrieben:  
US 4814360, DE 3844048, US 4436843.

Mischungen aus zwei oder mehreren Graftpolyolen werden nur in  
5 wenigen Patenten beschrieben. So werden in US 6127443 zwei  
Polyole mit unterschiedlichen Molekulargewichten und unter-  
schiedlicher Funktionalität miteinander gemischt, um gezielt  
die Funktionalität der resultierenden Mischung einzustellen.  
Wenigstens eins dieser Polyole wird als Graftpolyol beschrieben.

10

In US 5739173 wird ein Verfahren zur Herstellung von flamm-  
beständigen Polyurethanweichschäumen beschrieben, bei dem eine  
Isocyanat- und eine Polyol-Komponente zur Reaktion gebracht  
werden. Die Polyolkomponente besteht aus Polyetherolen, Flamm-  
15 schutzmittel, Stabilisatoren und Treibmitteln und kann auch ein  
oder mehrere Graftpolyole enthalten.

In US 6034148 wird ein Verfahren zur Herstellung von energie-  
absorbierenden Polyurethanschäumen beschrieben, wobei der  
20 Schäumprozess unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Die  
Polyolkomponente ist ein System, das durch Mischen eines  
Graftpolyols mit konventionellen Polyolen, aber auch weiteren  
Graftpolyolen erhalten wird, wobei die durchschnittliche  
Hydroxylzahl 50 bis 90 und die durchschnittliche Funktionali-  
25 tät 2,0 bis 2,5 beträgt.

In US 4593051 wird eine photopolymerisierbare Mischung  
beschrieben, die aus einer epoxidhaltigen Verbindung, einem  
aromatischen Onium-Salz-Photoinitiator und einer Polymer-  
30 Polyol-Dispersion besteht. Diese Polymer-Polyol-Dispersion  
kann auch eine Mischung von wenigstens zwei Polymer-Polyolen  
sein.

Das Herstellen von Graftpolyolen mit deutlich separierter,  
35 bimodaler Teilchengrößenverteilung durch Mischen von Graftpoly-  
olen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschied-  
licher Teilchengröße ist bislang nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, Graftpolyole zu entwickeln,  
40 die beim Einsatz in Polyurethansystemen ein verbessertes Zell-  
öffnungsverhalten und ein verbessertes Fließverhalten in der  
Schaumform aufweisen, wobei deren Herstellungsverfahren möglichst  
einfach und kostengünstig sein sollen.

45 Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass Graft-  
polyole mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% und  
einer bimodalen Teilchengrößenverteilung, enthaltend definierte

## 5

kleine Teilchen und definierte große Teilchen, die voneinander deutlich separiert sind, wobei der Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen besteht, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 10 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht über- 15 lappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.

20 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von solchen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 25 0,7  $\mu\text{m}$  aufweisen; und mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$  aufweisen, in einem solchen Verhältnis miteinander gemischt werden, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchen- 30 größenverteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen.

Darüber hinaus ist Gegenstand der Erfindung ein Semi Batch 35 Verfahren zur Herstellung von solchen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden 40 Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-% aus dem Feststoffgehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht, und das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 45 1 bis 30 Gew.-% beträgt, jedoch mindestens so groß ist, dass im weiteren Reaktionsverlauf kleine Teilchen gebildet werden.

## 6

- Und schließlich sind Gegenstände der Erfindung die Verwendung solcher Graftpolyole zur Herstellung von Polyurethanen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten
- 5 (a) mit Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f), das dadurch gekennzeichnet ist,
- 10 dass als Graftpolyole (b) solche mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei
- 15 der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen
- 20 Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

- Wir fanden bei unseren Untersuchungen überraschenderweise, dass die erfindungsgemäßen Graftpolyole mit einer ausgeprägten
- 25 bimodalen Teilchengrößenverteilung eine niedrigere Viskosität und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Sie bewirken beim Verschäumen im Gegensatz zu Graftpolyolen mit einer monomodalen Verteilung oder schwach ausgeprägten bimodalen Teilchengrößenverteilung ein verbessertes Zellöffnungsverhalten und ein ver-
- 30 bessertes Fließverhalten in der Schaumform.

- Aufgrund des verbesserten Zellöffnungsverhaltens beim Einsatz dieser Graftpolyole kann zum Beispiel in Kaltschaumrezepturen der Einsatz von Zellöffnungspolyolen und anderer Prozesshilfs-
- 35 mittel eingeschränkt werden, was die Rezeptur verbilligt, eine mögliche Quelle für Dosierfehler ausschaltet und die Schaumeigenschaften verbessert. Hervorzuheben sind beispielsweise verbesserte Reißdehnungen und Weiterreißfestigkeiten bei Formsäumen bzw. bessere Werte für Zugfestigkeit, Dehnung und
- 40 Druckverformungsrest bei konventionellen Blockschaumstoffen mit erhöhter Tragfähigkeit.

## 7

Die erfindungsgemäßen Graftpolyole besitzen ein besseres Fließverhalten unter starker Scherbelastung. Dadurch erhöht sich die Filtrationsgeschwindigkeit beim Reinigen der Graftpolyole bei gegebener Filterfläche bzw. wird für gleiche Durchsätze weniger Filterfläche benötigt. In Schaumformen mit komplizierten Geometrien (Automobilteppichrückenhinterschäumung, Automobilsitzformen usw.) fließt das Reaktionsgemisch besser, was zur Verringerung der Lunkerbildung führt.

- 10 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole sind Dispersionen von Acrylnitril-Styren-Copolymeren in einem Polyetherol als kontinuierlicher Phase.

Sie besitzen einen Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, vorteilhafterweise von 10 bis 50 Gew.-%, und eine ausgeprägte, deutlich separierte bimodale Teilchengrößenverteilung aus kleinen und großen Teilchen, wie sie weiter unten definiert sind. (siehe Bild 3)

- 20 Der Volumenanteil der kleinen Teilchen beträgt dabei 5 bis 45 %, vorzugsweise 10 bis 40 % und besonders bevorzugt 15 bis 35 %, und der Volumenanteil der großen Teilchen 95 bis 55 %, vorzugsweise 90 bis 60 % und besonders bevorzugt 85 bis 65 %.

- 25 Kleine Teilchen im Sinne dieser Erfindung sind solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4  $\mu\text{m}$ .

- Große Teilchen im Sinne dieser Erfindung sind solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3,0  $\mu\text{m}$ .

- Die Teilchengrößen und deren Verteilung können mittels dynamischer Lichtstreuung und Fraunhofer-Beugung dargestellt werden. Das Verhältnis, angegeben in Vol.-%, von kleinen zu großen Teilchen wird aus der Summenkurve entnommen.

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen erfolgte mit einem Laser Particle Analyzer der Firma Coulter unter den folgenden Bedingungen:

- 5 Gerät: Laser Particle Analyzer LS 230 (Coulter)  
Messbereich: 0,04  $\mu\text{m}$  bis 2000  $\mu\text{m}$   
Messprinzip: Fraunhofer Beugung in Verbindung mit PIDS  
(Polarization Intensity Differential Scattering)
- 10 Laser- Wellenlänge: 750 nm  
PIDS Lichtquelle: Wolfram-Halogen-Lampe, 3 Filter: 450 nm, 600 nm, 900 nm, Streulichtmessung unter 6 Winkeln: 60°, 75°, 90°, 105°, 120° und 146°, vertikal und horizontal polarisiert
- 15 Dispergiereinheit: Small Volume Module (SVM-Modul)  
Optisches Modell: PSL (Polystyren Latex) mit PIDS, Formfaktor 1  
Messflüssigkeit: 2-Propanol  
Flüssigk. Brechungsindex : 1,374
- 20 Realteil Brechungsindex Probe: 1,6  
Imaginärteil Brechungsindex Probe: 0  
Probenpräparation: 0,5 ml Graftpolyol werden in einen 30-ml-Becher zu 15 ml Isopropanol (2-Propanol) mittels Pasteurpipette gegeben und gut verrührt. Diese Dispersion wird tropfenweise in den SVM-Modul des Messgerätes gegeben, bis automatisch ausreichende Dichte signalisiert wird. Danach wird die Messung gestartet.
- 25
- 30 Die erfindungsgemäßen kleinen Teilchen sind gekennzeichnet durch einen Peak, der vorzugsweise beginnt in einem Bereich von 0,05 bis 0,08  $\mu\text{m}$  und endet in einem Bereich von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$ . Das Maximum des Peaks der kleinen Teilchen liegt vorteilhafterweise bei 0,2 bis 0,40  $\mu\text{m}$ .
- 35
- Die erfindungsgemäßen großen Teilchen sind gekennzeichnet durch einen Peak, der vorzugsweise beginnt in einem Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und endet in einem Bereich von 1,2 bis 5,0  $\mu\text{m}$ . Das Maximum des Peaks der großen Teilchen liegt vorteilhafterweise bei 0,7 bis 2,5  $\mu\text{m}$ .
- 40

Die gemessenen Peaks der kleinen und großen Teilchen sind erfindungsgemäß deutlich voneinander separiert und überlappen sich nicht. Selbstverständlich können in geringen Anteilen

- 45 (üblicherweise max. 5 Vol.-%) auch Teilchen anderer Größen, die nicht in die definierten Bereiche fallen, im erfindungsgemäßen Graftpolyol enthalten sein, ohne dass dessen Bimodalität in Frage

zu stellen wäre und ohne dass die angestrebten Eigenschaften des fertigen Polymerpolyols und dessen Verarbeitung in Polyurethansystemen gestört würden.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Graftpolyole kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen.

Graftpolyole werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation der Monomere Acrylnitril, Styren sowie optionell weiterer  
10 Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

- 15 Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, zur Anwendung. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und  
20 vorzugsweise 28 bis 70.

Die als Trägerpolyole eingesetzten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise weiter unten beschrieben sind, hergestellt. Die Trägerpolyole können einzeln  
25 oder in Form von Mischungen verwendet werden.

- Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder verzweigte Polyole mit Molekulargewichten  $\geq 2000$  g/mol, die mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische  
30 ungesättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann über Reaktion mit Anhydriden (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure), Acrylat- und Methacrylat-Derivaten sowie Isocyanat-Derivaten, wie 3-Isopropenyl-1,1-dimethylbenzyl-isocyanate, Isocyanato-ethylmethacrylate, an ein bereits bestehendes Polyol  
35 eingefügt werden. Ein weiterer Weg ist die Herstellung eines Polyols durch Alkoxydation von Propylenoxid und Ethylenoxid unter Verwendung von Startmolekülen mit Hydroxylgruppen und einer ethylenischen Ungesättigtheit. Beispiele für solche Makromere sind in den Patenten US 4 390 645, US 5 364 906, EP 0 461 800,  
40 US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 und US 6013731 beschrieben.

- Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Block-  
45 copolymere mit einem Polyether- und einem Poly-acrylnitril-styren-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und

## 10

das Agglomerieren der Graftpolyolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

5

Zur Herstellung von Graftpolyolen werden üblicherweise Moderatoren, auch als Kettenüberträger bezeichnet, eingesetzt. Der Einsatz und die Funktion dieser Moderatoren wird in den Patenten US 4 689 354, EP 0 365 986, EP 0 510 533 und

- 10 EP 0 640 633, EP 008 444, EP 0731 118 B1 beschrieben. Die Moderatoren verringern durch Kettenübertragung des wachsenden Radikals das Molekulargewicht der sich bildenden Copolymere, wodurch die Vernetzung zwischen den Polymermolekülen verringert wird, was die Viskosität und die Dispersionsstabilität sowie
- 15 die Filtrierbarkeit der Graftpolyole beeinflusst. Der Anteil der Moderatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere. Moderatoren, die üblicherweise zur Herstellung von Graftpolyolen eingesetzt werden, sind Alkohole,
- 20 wie 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Cyclohexan, Toluene, Mercaptane, wie Ethanthiol, 1-Heptanthiol, 2-Octanethiol, 1-Dodecanthiol, Thiophenol, 2-Ethylhexylthioglycolate, Methylthioglycolate, Cyclohexylmercaptan sowie Enol-etherverbindungen, Morpholine und  $\alpha$ -(Benzoyloxy)styren.

25

Zur Initiierung der radikalischen Polymersisation werden üblicherweise Peroxid- oder Azo-Verbindungen, wie Dibenzoylperoxide, Lauroylperoxide, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoate, Di-t-butylperoxide, Diisopropyl peroxide carbonate, t-Butyl

- 30 peroxy-2-ethylhexanoate, t-Butylperpivalate, t-Butylperneo-decanoate, t-Butylperbenzoate, t-Butyl percrotonate, t-Butyl perisobutyrate, t-Butylperoxy-1-methylpropanoate, t-Butylperoxy-2-ethylpentanoate, t-Butylperoxyoctanoate und Di-t-butylperphthalate, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitrile), 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate,
- 35 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) (AMBN), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), eingesetzt. Der Anteil der Initiatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

40

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Graftpolyolen wird aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sowie der Halbwertszeit der Initiatoren üblicherweise bei Temperaturen von 70 bis 150°C und einem Druck bis zu 20 bar durchgeführt. Bevor-

- 45 zugte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Graftpolyolen sind



## 11

Temperaturen von 80 bis 140°C bei einem Druck von Atmosphärendruck bis 15 bar.

Graftpolyole werden in kontinuierlichen Verfahren, unter Einsatz  
5 von Rührkesseln mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, Rührkessel-  
kaskaden, Rohrreaktoren und Loopreaktoren mit kontinuierlichem  
Zu- und Ablauf, oder in diskontinuierlichen Verfahren, mittels  
eines Batch Reaktors oder eines Semi-Batch Reaktors, hergestellt.

- 10 Beim Semi Batch Verfahren wird nur ein Teil der Rohstoffe, die  
Reaktionsvorlage, im Reaktor vorgelegt. Die restlichen Rohstoffe  
werden in einem oder mehreren Dosierströmen während der Reaktion  
in den Reaktor überführt. Dabei sollten aus Sicherheitsgründen  
der Initiator und die Monomere sich nicht in einem Dosierstrom  
15 befinden. Durch die Semi Batch Fahrweise können der Reaktionsver-  
lauf, wie die Abführung der Reaktionswärme und die Teilchen-  
bildung, besser kontrolliert werden. Üblicherweise werden bei der  
Herstellung von Graftpolyolen im Semi Batch Verfahren die rest-  
lichen Rohstoffe innerhalb von 60 bis 300 Minuten in den Reaktor  
20 dosiert, woran sich eine 5 bis 45 minütige Nachreaktionszeit  
anschließt.

- Nach der Synthese durchlaufen die Rohgraftpolyole noch ver-  
schiedene Aufarbeitungsschritte, in denen die Eigenschaften  
25 der Verkaufsprodukte eingestellt werden. So werden die während  
der radikalischen Polymerisation nicht vollständig umgesetzten  
Monomere und weitere Nebenprodukte, wie Geruchsstoffe, flüchtige  
organische Verbindungen (VOC) und Fogging-verursachende Ver-  
bindungen, üblicherweise durch Strippen unter Vakuum entfernt.  
30 Graftpolyole dürfen keine übergroßen Partikel und Verunreini-  
gungen enthalten, damit es nicht zu Störungen beim Verarbeiten  
(z.B. Verstopfen von Filtern, Sieben, Düsen) kommt. Deshalb  
werden Graftpolyole meist vor dem Verkauf durch eine ein- oder  
mehrstufige Filtration gereinigt.

- 35 Graftpolyole mit deutlich separierter, bimodaler Teilchengrößen-  
verteilung können durch Mischen von Graftpolyolen mit enger,  
monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschiedlichen  
Teilchengrößen hergestellt werden. (vgl. Bild 4)

- 40 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole erhält man, wenn mindestens  
ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit  
kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis  
0,7  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt  
45 von 0,2 bis 0,4  $\mu\text{m}$ , aufweisen, und mindestens ein Graftpolyol  
mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen,  
die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise

## 12

von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,7 bis 3,0  $\mu\text{m}$ , aufweisen, miteinander gemischt werden. Dabei können alle diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich arbeitende Mischverfahren entsprechend des Standes der Technik zum Einsatz  
5 kommen.

Die monomodalen Graftpolyole sind dabei in einem solchen Verhältnis miteinander zu mischen, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchengrößen-  
10 verteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 %, vorzugsweise 10 bis 40 % und besonders bevorzugt 15 bis 35 %, kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 %, vorzugsweise 90 bis 60 % und besonders bevorzugt 85 bis 65 %, großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen. Auch  
15 hier können, wie bereits weiter oben beschrieben, in geringen Anteilen (vorzugsweise weniger als 5 Vol.-%) Teilchen anderer Größen, die nicht in die definierten Bereiche fallen, in den Ausgangsgraftpolyolen und im erfindungsgemäßen Graftpolyol enthalten sein, ohne das Ergebnis negativ zu beeinflussen.

20 Dabei dürfen sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtsteuerungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen des entstandenen Graftpolyols nicht überlappen, wie es bereits weiter oben bei der Beschreibung der erfindungs-  
25 gemäßen Graftpolyole ausgeführt ist.

Die erfindungsgemäß zu mischenden Graftpolyole können die gleichen Trägerpolyole enthalten, sie können sich aber auch in ihren Trägerpolyolen unterscheiden (OH-Zahl, Ethylenoxid/  
30 Propylenoxid-Verhältnis, chemische Struktur, Funktionalität, primärer OH-Gruppengehalt). Durch das Mischen von Graftpolyolen mit unterschiedlichen Trägerpolyolen lassen sich gezielt das Schäumverhalten und die Schaumeigenschaften einstellen.

35 Das Verhältnis der Monomere Acrylnitril zu Styren im Feststoff der zu mischenden Graftpolyole kann gleich sein, vorzugsweise beträgt es von 1 : 1 bis 1 : 3; es kann sich aber auch unterscheiden.

40 Der Feststoffgehalt des aus dem Mischprozess resultierenden Graftpolyols beträgt 5 bis 65 Gew.-%, wobei dieser Feststoffgehalt zu gleichen Anteilen aber auch zu unterschiedlichen Anteilen aus den zu mischenden Graftpolyolen resultieren kann. Der Feststoffgehalt von Graftpolyolen errechnet sich aus dem

45 prozentualen Verhältnis der eingesetzten Monomeren, vorzugsweise Styren, Acrylnitril und des Makromeren, zu den eingesetzten Trägerpolyolen und wird am fertigen Graftpolyol üblicherweise

## 13

gravimetrisch aus dem prozentualen Verhältnis der Feststoffmasse zu Gesamtmasse des Graftpolyols bestimmt.

Für dieses erfindungsgemäße Verfahren können Graftpolyole des  
5 Standes der Technik, ausgewählt nach den jeweils gewünschten Partikelgrößen und Feststoffgehalten, eingesetzt werden. Die monomodalen Graftpolyole werden nach üblichen Verfahren hergestellt.

- 10 Graftpolyole mit kleinen Teilchen und monomodaler Teilchengrößenverteilung lassen sich beispielsweise durch Semi Batch Reaktionen herstellen, wie sie in einer Reihe von Patenten, wie US 4522976, EP 0163188, US 4568705, DE 3575734, EP 00910336, EP 221412, beschrieben sind. Dabei kann die mittlere Teilchengröße durch  
15 die Menge des vorgelegten Makromers eingestellt werden. Solche Graftpolyole weisen üblicherweise Teilchengrößen von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  auf.

- Graftpolyole mit großen Teilchen und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.  
20

- Nach dem Semi Batch Verfahren lassen sich Graftpolyole mit enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung und großen Teilchen her-  
25 stellen, wenn man, im Gegensatz zu der oben für Graftpolyole mit kleinen Teilchen beschriebenen Fahrweise, in der Reaktionsvorlage, einem Gemisch aus Trägerpolyol und Makromer und weiteren Reaktionskomponenten, wie beispielsweise Moderatoren, deutlich weniger Makromer vorlegt. Dadurch werden weniger Teilchen  
30 nukleiert, die im weiteren Reaktionsverlauf zu großen Teilchen wachsen.

- Weiterhin lassen sich Graftpolyole mit enger, monomodalen Teilchengrößenverteilung und großen Teilchen in einem Semi Batch  
35 Verfahren herstellen, indem man eine Reaktionsvorlage aus Trägerpolyol, Makromer und einem Graftpolyol mit kleinen Teilchen und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung, wie weiter oben beschrieben, einsetzt, wobei im Verlauf der Semi Batch Reaktion diese Teilchen zu ihrer endgültigen Größe aufwachsen. Das in der  
40 Reaktionsvorlage eingesetzte Graftpolyol mit kleinen Teilchen und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung hat vorteilhafterweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-%. Der Feststoffgehalt dieses Graftpolyols trägt zu mehr als 3,0 Gew.-% zum Feststoffgehalt des resultierenden Graftpolyols mit großen Teilchen  
45 und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung bei. Das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten

## 14

Monomere, beträgt vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,0 bis 8,0 Gew.-%, und ist nur so groß, dass im weiteren Verlauf der Reaktion keine weiteren kleinen Teilchen mit enger monomodaler Teilchengrößenverteilung gebildet werden.

5

- Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Graftpolyole mit einer deutlich separierten bimodalen Teilchengrößenverteilung ist ein Semi Batch Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens
- 10 ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 3,3 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 3,5 Gew.-%, aus dem Feststoffgehalt des in der Reaktions-
- 15 vorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht. Die Obergrenze des aus dem in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols resultierenden Feststoffgehaltes liegt vorzugsweise bei 20 Gew.-%.

- 20 Dabei beträgt das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 1 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt jedoch 3 bis 15 Gew.-%; sie ist jedoch so groß, dass im weiteren Reaktions-
- 25 verlauf kleine Teilchen nukleiert werden.

Die benötigte Makromermenge ist direkt abhängig von der mittleren Teilchengröße des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols und vom Molekulargewicht des eingesetzten Makromers.

30

- Da das Makromer zuerst die Oberfläche der in der Reaktionsvorlage eingesetzten Teilchen sättigt und nur dann noch überschüssiges Makromer weitere Teilchen nukleiert, steigt mit zunehmendem Feststoffgehalt und/oder mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser
- 35 bei gegebenem Feststoffgehalt des Graftpolyols in der Reaktionsvorlage (und damit größer werdender Gesamtpartikeloberfläche) die einzusetzende Makromermenge.

- Bei konstantem mittleren Teilchendurchmesser des in der
- 40 Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols wird das Verhältnis von großen und kleinen Teilchen im resultierenden Graftpolyol durch das Verhältnis der Masse des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers zur Masse des Feststoffes im vorgelegten Graftpolyol bestimmt.

45

## 15

- Als Makromere werden vorteilhafterweise Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 2000 g/mol und einer Hydroxylgruppen-Funktionalität  $\geq 2$  eingesetzt, welche mindestens eine endständige, polymerisationsfähige, ethylenisch ungesättigte Gruppe besitzen. Bevorzugt sind jedoch Makromere mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3000 g/mol, noch mehr bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 5000 g/mol.
- 10 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole mit deutlich ausgeprägter bimodaler Teilchengrößenverteilung weisen eine um vorteilhafterweise mindestens 5 %, bevorzugt eine um mindestens 10 % und besonders bevorzugt eine um 12 bis 20 %, geringere Viskosität (bei 25°C) im Vergleich zu einem Graftpolyol mit monomodaler
- 15 Teilchengrößenverteilung und ausschließlich kleinen oder großen Teilchen auf, unter der Voraussetzung dass sich die zu vergleichenden Graftpolyole nicht im Feststoffgehalt und in den Einsatzstoffen unterscheiden. In besonderen Fällen wird eine Viskositätssenkung bis zu 45 % erreicht.
- 20 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole besitzen ein besseres Fließverhalten unter starker Scherbelastung. Dadurch erhöht sich die Filtrationsgeschwindigkeit beim Reinigen der Graftpolyole nach der Produktion oder es wird für gleiche Durchsätze weniger
- 25 Filterfläche benötigt.
- Aufgrund des verbesserten Zellöffnungsverhaltens beim Einsatz dieser Graftpolyole kann in Kaltschaumrezepturen der Einsatz von Zellöffnungspolyolen und anderer Prozesshilfsmittel eingeschränkt
- 30 werden, was die Rezeptur verbilligt, eine mögliche Quelle für Dosierfehler ausschaltet und die Schaumeigenschaften verbessert. Es werden bei Formsäumen verbesserte Reißdehnungen und Weiterreißfestigkeiten und bei konventionellen Blockschaumstoffen mit erhöhter Tragfähigkeit bessere Werte für Zugfestigkeit und
- 35 Dehnung sowie Druckverformungsrest erreicht.
- Weiterhin zeigen sie eine hohe Lagerstabilität und sehr gute Verarbeitungseigenschaften bei der Weiterverarbeitung zu Polyurethanendprodukten.
- 40 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole eignen sich hervorragend für den Einsatz als Polyolkomponente bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von Formweichschäumen sowie HLB (High Load Bearing, konventioneller Weichschaum mit
- 45 höherer Tragfähigkeit)- und HR (High Resilience, hochelastischer Weichschaum)-Blockweichschäumen.

## 16

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f).

- 10 Zu den neben den erfindungsgemäßen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung verwendbaren weiteren Ausgangskomponenten ist im Einzelnen Folgendes auszuführen:

- Als organische Polyisocyanate (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

- Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomeren-gemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

40

- Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Roh-MDI oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Roh-MDI. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren

45

mit Anteilen an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von mindestens 30 Gew.-%.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Iso-  
5 cyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im Einzelnen kommen  
10 beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische, Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, durch Umsetzung beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylen-  
15 glykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen oder modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat. Die Di- bzw. Polyoxyalkylen-  
20 glykole können dabei einzeln oder als Gemische eingesetzt werden, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis  
25 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder  
30 Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanatringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder  
35 2,6-Toluylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder  
40 2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich als modifizierte organische Polyisocyanate NCO-gruppenhaltige Prepolymere, die vorteilhafterweise gebildet werden aus der Reaktion der Isocyanate (a) mit Polyolen  
45 der Komponenten (b) und/oder (c) sowie gegebenenfalls Verbindungen der Komponenten (c) und/oder (d).

Neben dem oben beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyolen (b) werden gegebenenfalls weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen (c) zugegeben.

- 5 Hierfür kommen vorrangig Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Frage. Dabei werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, verwendet. Die Hydroxylzahl der
- 10 Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und vorzugsweise 28 bis 70.

- Die in der Komponente (c) verwendeten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z.B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, reaktive Wasserstoffatome
- 20 gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewisssäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a., oder Bleicherde als Katalysatoren oder durch Doppelmetallcyanidkatalyse aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Für spezielle
- 25 Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

- Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und
- 30 vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

- Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser,
- 35 organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin,
- 40 Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B.
- 45 Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugs-



## 19

weise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -2,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit.

5

Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 2 bis 3 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 300 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 5000 und geeignete Polyoxytetramethylenglykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

10

Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

15

Neben den beschriebenen Polyetherpolyole können beispielsweise auch Polyetherpolyamine und/oder weitere Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole verwendet werden. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 80 und vorzugsweise 28 bis 70.

20

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole, vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise von 1:1,05 bis 1,2, katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert.

30

35

40

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der

45

## 20

an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder  
5 Phosgen hergestellt werden können. Zu den Polyesteramiden zählen z.B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen  
10 gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate. Geeignete Polyetherpolyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylenpolyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US-A-3267050) oder die teil-  
15 weise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE-A-1215373).

Die Verbindungen der Komponente (c) können einzeln oder in Form  
20 von Mischungen verwendet werden.

Die Polyurethane können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet  
25 werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Di-  
30 hydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4- und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Triethanolamin, Diethanolamin, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf  
35 Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyurethane Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden,  
40 kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindungen, zum Einsatz.

Als Treibmittel (e) können die aus der Polyurethanchemie allgemein bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie hoch-  
45 und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Der Einsatz dieser Stoffe wird jedoch aus ökologischen Gründen stark eingeschränkt bzw. ganz eingestellt. Neben HFCKW und HFKW bieten

## 21

- sich insbesondere aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan und Cyclopentan oder Acetale, wie z.B. Methylal und CO<sub>2</sub>, als Alternativtreibmittel an. Diese physikalischen Treibmittel werden üblicherweise der Polyol-
- 5 komponente des Systems zugesetzt. Sie können jedoch auch in der Isocyanatkomponente oder als Kombination sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden. Möglich ist auch ihre Verwendung zusammen mit hoch- und/oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen, in Form einer Emulsion der
- 10 Polyolkomponente. Als Emulgatoren, sofern sie Anwendung finden, werden üblicherweise oligomere Acrylate eingesetzt, die als Seitengruppen Polyoxyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden enthalten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Derartige Produkte sind aus der Kunststoffchemie hin-
- 15 reichend bekannt, z.B. EP-A-0351614. Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt dabei bei 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (d).
- 20 Weiterhin ist es möglich und üblich, als Treibmittel der Polyolkomponente Wasser in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f), zuzusetzen. Der Wasserzusatz kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen.
- 25 Vorzugsweise wird im Sinne der Erfindung Wasser als Treibmittel benutzt.

- Als Katalysatoren (d) zur Herstellung der Polyurethane werden
- 30 insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere hydroxylgruppenenthaltender Verbindungen der Komponenten (b), (c) und (d), mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallver-
- 35 bindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat, und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmmaleat und
- 40 Dioctylzinndiacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-,
- 45 N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiamino-

## 22

ethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, und Aminoalkanolverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, 5 N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie 10 Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxid, wie Natriumhydroxid, und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 15 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (b) bis (f).

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder 20 Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

25 Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige und halogenfreie Flammschutzmittel. Außer den bereits genannten halogensubstituierten 30 Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen 35 aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanatpolyadditionsprodukte verwendet werden. Besonders wirksam 40 erweisen sich dabei Zusätze an Melamin. Im Allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-Teile, der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (b) bis (f) zu verwenden.

45 Als Stabilisatoren werden insbesondere oberflächenaktive Substanzen, d.h. Verbindungen eingesetzt, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und

## 23

- gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze der Ricinusölsulfate oder Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, 5 stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylenmischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, 10 oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Als Stabilisatoren kommen vorwiegend Organopolysiloxane zur Anwendung, die wasserlöslich sind. Dabei handelt es sich um Polydimethylsiloxanreste, an denen eine Polyetherkette aus Ethylenoxid und Propylenoxid angepfropft ist. Die oberflächenaktiven Substanzen werden 15 üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten (b) bis (f), angewandt.
- 20 Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien bei- 25 spielhaft genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Ampibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, 30 wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien, wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die 35 gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen 40 Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis 45 (f), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und

## 24

Gewebe aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs-  
5 und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem oben zitierten Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. bis 3. Auflage,  
10 zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), das Graftpolyol (b) und gegebenenfalls die weiteren  
15 gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) sowie weiteren Bestandteilen (d) bis (f) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) bis (f) weniger  
20 als 0,95 : 1, vorzugsweise weniger als 0,70 : 1, beträgt.

Polyurethanschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik  
25 in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeignete Bandstraßen oder der diskontinuierliche Eintrag in offene Blockformen zur Erzeugung von Schaumblöcken.

30 Als besonders vorteilhaft, insbesondere bei Formschaumstoffen, hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b) bis (f) zu einer sogenannten Polyolkomponente, oft auch als Komponente A bezeichnet,  
35 zu vereinigen und als Isocyanatkomponente, oft auch als Komponente B bezeichnet, die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), besonders bevorzugt ein NCO-Prepolymer oder Mischungen aus diesem Prepolymeren und weiteren Polyisocyanaten, und gegebenenfalls Treibmittel (e) zu verwenden.  
40 Blockschaumstoffe werden üblicherweise nach dem Mehrkomponenten-Verfahren (Einzeldosierung der Roh- und Zusatzstoffe oder mehrere verschiedene Vormischungen) hergestellt. Die Reaktionsprodukte werden bei Blockschäumen in einem Mischkopf zusammengeführt und direkt oder über einen Trog auf die offene Schäubahn gegeben.  
45 Die Temperaturen liegen dabei vorzugsweise zwischen 20 und 25°C.

## 25

Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht  
5 oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers, mittels einer Rührschnecke oder durch eine Hochdruckvermischung in einer Düse durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20  
10 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 35 bis 55°C.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschaumstoffe weisen vorteilhafterweise eine Dichte von 10 bis 150 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise von 40 bis 60 kg/m<sup>3</sup> bei Form-  
15 schäumen und vorzugsweise von 14 bis 100 kg/m<sup>3</sup> und insbesondere von 20 bis 80 kg/m<sup>3</sup> bei Blockschäumen, auf. Die Stauchhärten liegen dann im Bereich von 1 bis 20 kPa, vorzugsweise bei 1,5 bis 12 kPa.

20

25

30

35

40

45

Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

5

#### Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von

- 10 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht über-
- 15 lappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung solcher Graftpolyole zur Herstellung von Polyurethanen.

25

30

35

40

45



Bild 1: Graftpolyole mit einer breiten Teilchengrößenverteilung  
(teilweise mit Schulter)

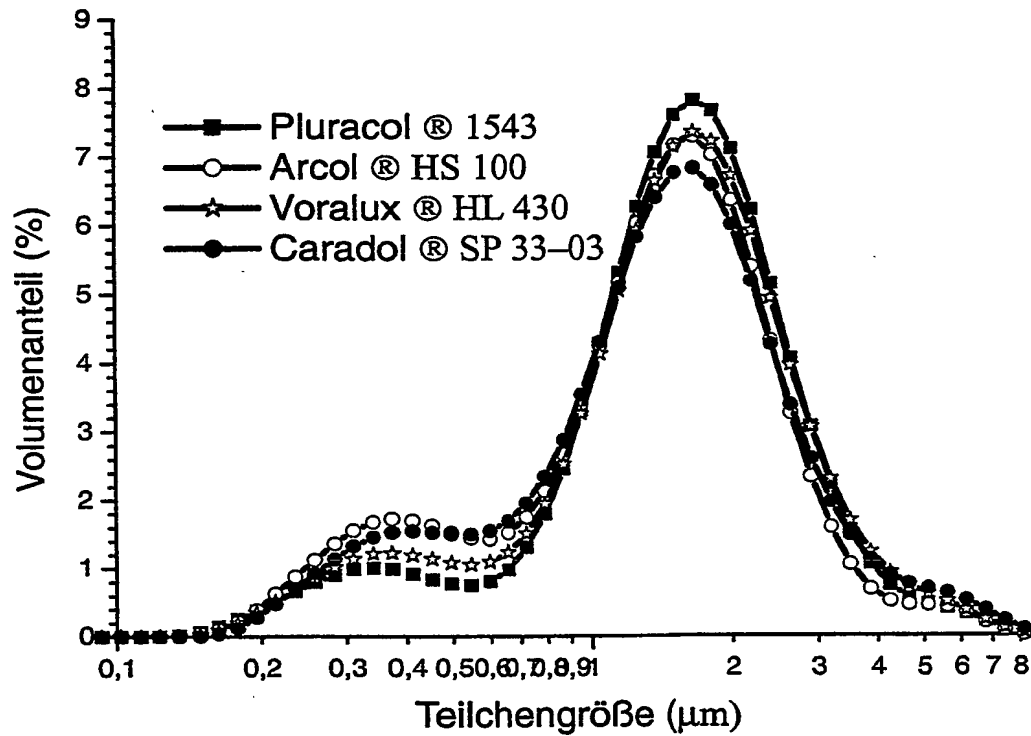


Bild 2: Graftpolyole mit einer deutlich separierten, bimodalen Teilchengrößenverteilung, bei denen der Volumenanteil an kleinen Teilchen > 70 % beträgt

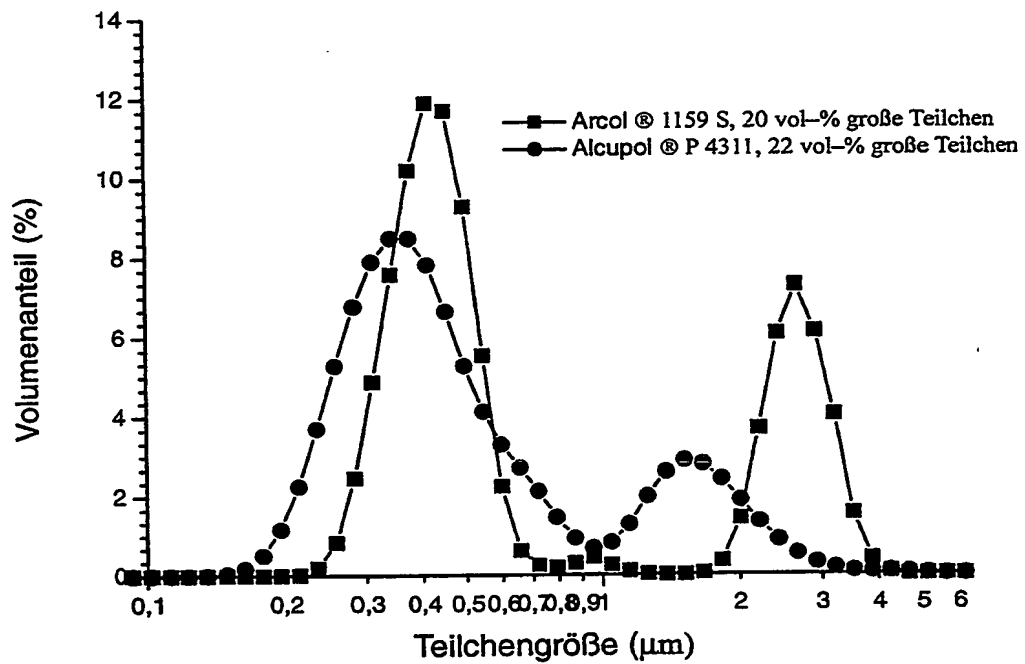


Bild 3: Graftpolyole mit einer erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung

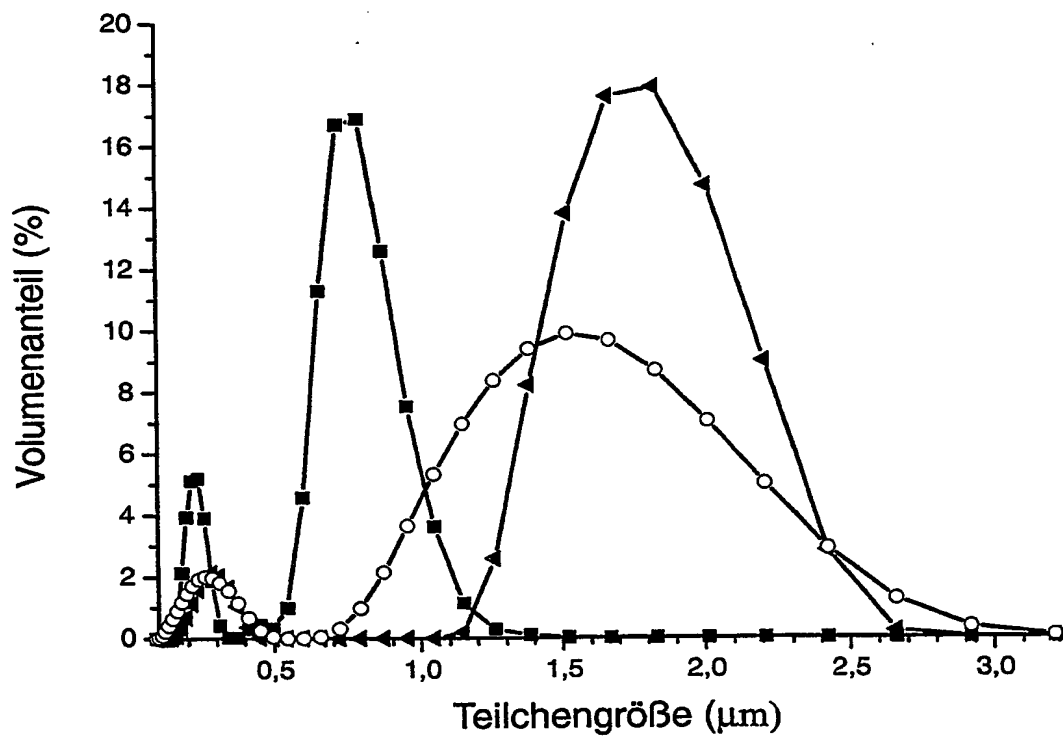
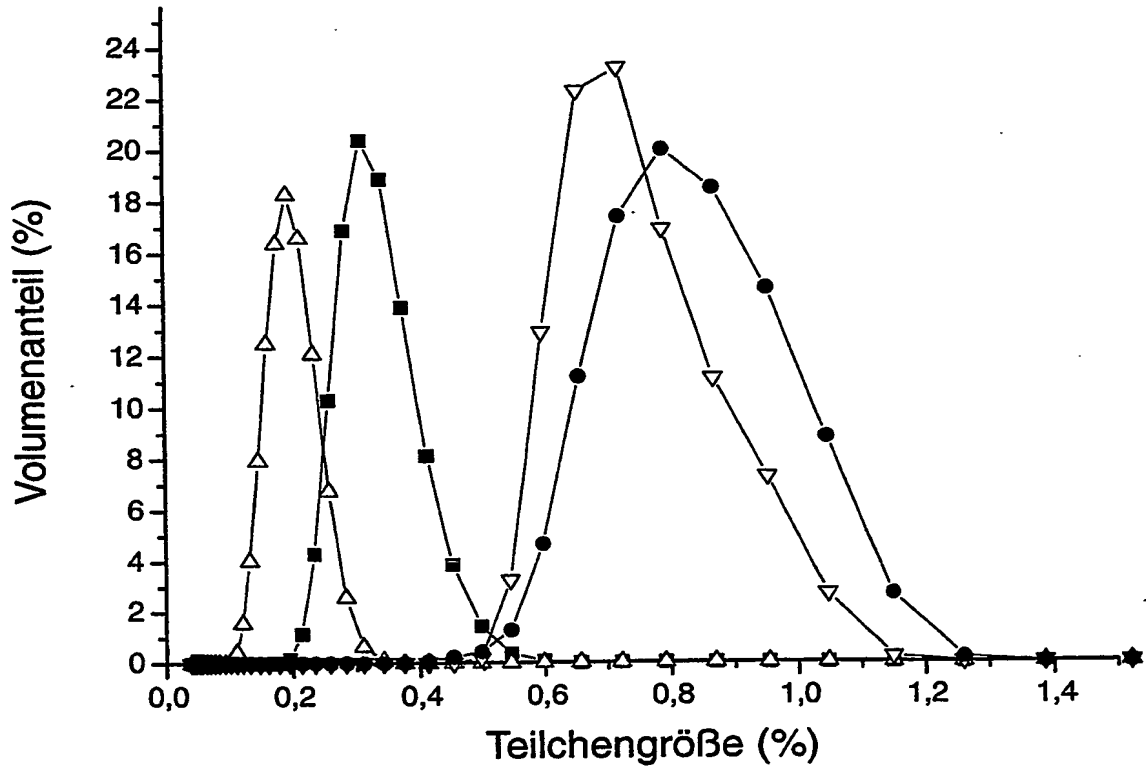


Bild 4: Graftpolyole mit einer engen, monomodalen Teilchengrößenverteilung



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**